

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

REC'D 02 OCT 2003

WIPO PCT

**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande *Kemira Kemi AB, Helsingborg SE*
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer *0202686-2*
Patent application number

(86) Ingivningsdatum *2002-09-11*
Date of filing

Stockholm, 2003-09-16

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Sonia André
Sonia André

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

AWAPATENT AB

Kontor/Handläggare
Helsingborg/Jenny Löwenadler/CAG

KEMIRA KEMI AB

Ansökningsnr Vår referens
SE-2024067

1

NÄRINGSTILLSKOTT FÖR DJUR

Föreliggande uppfinning avser ett näringstillskott för djur och ett förfarande för framställning därav, närmare bestämt avser föreliggande uppfinning ett

5 kalciumfosfat med hög Ca/P-kvot och hög fosforlöslighet.

För att tillgodose husdjurens fosforbehov tillförs de flesta foderblandningar oorganiska foderfosfater, vanligtvis används kalciumfosfater. Fosforns smältbarhet varierar hos de olika kalciumfosfaterna. Som exempel kan

10 anföras de holländska fodertabellerna (Veevoedertabel 2000, Centraal Veevoederbureau) som anger följande smältbarhetskoefficienter för svin:

Tabell 1

	Produkthalter		Smb Koeff. för svin	
	%tot. Ca	%tot. P	Min-Max	Medel
Monokalciumfosfat	16	22,6	0,82-0,84	0,83
Monodikalciumfosfat	varierar		0,74-0,87	0,82
Dikalciumfosfat, anhydrat	25	20	0,63-0,65	0,64
Dikalciumfosfat, dihydrat	24	18,2	0,69-0,71	0,70

15

Att bestämma fosforns smältbarhet genom djurförsök är tidskrävande och dyrt. Därför används fosforlöslighet som indikation på nutritionellt värde. Eftersom fosfor absorberas från djurets tarmkanal endast i form av

20 fosfatjoner, måste fosfatet lösas upp. Ju bättre löslighet ett kalciumfosfat har, desto bättre kan fosfor utnyttjas av djuret. Löslighet i vatten, citronsyra och ammoniumcitrat används som kvalitetsmått inom fosfatindustrin.

5 Ett kalciumfosfat med Ca/P-kvot >1 är i många foderblandningar att föredra framför ett med hög P-halt i förhållande till Ca-halt. Användningen av dikalciumfosfat begränsas dock av den låga fosforsmältbarheten, se tabell 1 ovan.

10 Fosfor är en dyr ingrediens i fodret. Genom att förbättra smältbarheten kan en större del utnyttjas och överdosering kan undvikas. Den osmältbara delen av fosfor utsöndras med träcken. Genom dålig gödselhantering kan fosfor hamna i vattendragen och där orsaka miljöproblem genom övergödning. Därför fås stor vikt vid fosformängder och fosforkvalitet inom djurhållningen.

15 Ett ändamål med uppfinningen är att åstadkomma en granulär komposition av kalcium och fosfor, vilken har hög Ca/P-kvot och hög kalcium- och fosfortillgänglighet och ett förfarande för framställning därav.

Andra ändamål med, särdrag och fördelar hos föreliggande uppfinning kommer att framgå från den följande beskrivningen.

20 Dessa ändamål uppnås med ett förfarande och en komposition enligt de efterföljande patentkraven 1 och 9. Särskilt föredragna utföringsformer är angivna i de osjälvständiga kraven.

25 Kort avser föreliggande uppfinning en komposition, som innefattar kalcium, fosfor och svavel, samt ett förfarande för framställning därav som ett granulat.

30 Kompositionen enligt föreliggande uppfinning, vilken innefattar kalcium och fosfor, framställs genom granulering av en kalciumförening, varvid granuleringen utförs medelst en granuleringsvätska innehållande svavelsyra. I en föredragen utföringsform tillsätts svavelsyran i en sådan omfattning att slutprodukten innefattar 1-9 vikt% svavel.

35 En föredragen kalciumförening vid framställning av en komposition enligt föreliggande uppfinning är kalciumfosfat, allra helst dikalciumfosfat, CaHPO_4 .

Granuleringsvätskan kan i en föredragen utföringsform även innefatta fosforsyra. I de fall granuleringsvätskan även innefattar fosforsyra kan kalciumförening omfattas av dikalciumfosfat och/eller kalksten, CaCO_3 .

5 Vid granuleringen kan tillsättningen av granuleringsvätskan ske på olika sätt.

Ett alternativ är att granuleringsvätskan först blandas samman av de aktuella komponenterna. De aktuella komponenterna innefattar svavelsyra och valfritt vatten
10 och/eller valfritt fosforsyra, varefter den sammanblandande granuleringsvätskan sätts till kalciumföreningen i en granuleringsanordning.

Ett annat alternativ är att de olika komponenterna i granuleringsvätskan, dvs svavelsyra och valfritt vatten
15 och/eller valfritt fosforsyra, sätts var för sig, samtidigt eller efter varandra, till kalciumföreningen i en granuleringsanordning.

När kalciumföreningen utgöres av dikalciumfosfat och granuleringsvätskan innefattar vatten och svavelsyra är
20 den föredragna svavelhalten i slutprodukten 6-8 vikt%. Granuleringsvätskan utgöres vanligtvis av 20-90 vikt% svavelsyra, företrädesvis 60-80 vikt%.

När granuleringsvätskan dessutom innehåller fosforsyra är den föredragna svavelhalten i slutprodukten 3-5
25 vikt% och granuleringsvätskan utgöres företrädesvis av 40-60 vikt% svavelsyra och 15-20 vikt% fosforsyra.

När kalciumkällan utgöres av kalksten, ligger svavelhalten i slutprodukten företrädesvis inom
30 intervallet 3-8 vikt%. Granuleringsvätskan utgöres företrädesvis av 50-65 vikt% fosforsyra och 10-30 vikt% svavelsyra, varvid fosforsyra och svavelsyra tillsammans företrädesvis utgör 70-90 vikt% av granuleringsvätskan.

Föredragna utföringsformer kommer i det följande att beskrivas med hjälp av ett par exempel och försöksserier.
35 Dessa får inte anses vara begränsande för föreliggande uppfinnings omfattning.

I exemplen nedan har mätningarna av fosforlöslighet och kalciumlöslighet skett enligt följande:

- Vid rumstemperatur har 3 g prov och 300 ml destillerat vatten omrörts under 30 min. Lösningen har därefter
 5 spåtts till 500 ml och blandats om. Därefter har lösningen filtrerats för att avlägsna resterande fastämnen. Halten Ca^{2+} i lösningen bestämdes flamfotometriskt medelst ICP, och mängden löst fosfor bestämdes medelst Kimociac-metoden. Båda dessa metoder är välkända inom teknik-
 10 området.

Den använda svavelsyran hade en koncentration av 96%, och den använda fosforsyran hade en koncentration av 56%, beräknat som P_2O_5 .

15 Exempel 1

- Pulverformat dikalciumfosfat (DCP) granulerades med olika kombinationer av svavelsyra (SVS)/vatten/fosforsyra (POS). Efter granulering torkades slutprodukten vid 90°C. Prov enligt tabell 2 bereddes. Mängderna uttrycks i
 20 gram (g).

Tabell 2 - DCP+SVS/vatten/POS

Prov	DCP (g)	SVS (g)	Vatten (g)	POS (g)
1	235	83,2	10	-
2	235	74,9	20	-
3	235	66,6	30	-
4	235	58,2	40	-
5	235	49,9	45	-
6	235	33,3	55	-
7	235	33,3	35	21,6
8	235	40	60	30
9	235	16	60	-
Jmf-prov	235	0	50	30

5

Efter torkning utvärderades de olika produkterna med avseende på produkthalt P, Ca och S och vattenlöslighet. Se tabell 3 nedan.

5 Tabell 3 - Produkthalter och vattenlöslighet

Prov	Produkthalter %			Vattenlöslighet	
	P tot	Ca tot	S tot	P% rel.	Ca% rel
1	14,1	19,8	8,7	99	94
2	15,0	21,0	8,1	89	51
3	15,7	21,7	7,4	80	55
4	16,0	22,3	6,7	70	55
5	16,4	23,0	6,0	59	40
6	17,6	24,5	4,1	34	35
7	18,4	22,9	4,0	53	39
8	18,1	21,7	4,5	70	60
9	18,0	24,5	2,0	14	10
Jmf-prov	22,2	26,32	<0,1	15	9

Som framgår av tabellen ovan erhöles utmärkt fosforlöslighet och kalciumlöslighet när svavelhalten i den slutliga produkten hölls mellan 1-9 vikt%. Jämförelseprov, i vilket ingen svavelsyra tillförts, uppvisade däremot ringa fosforlöslighet och kalciumlöslighet.

Exempel 2

15 Kalkstenspulver (CaCO_3) granulerades med olika kombinationer av fosforsyra (POS)/svavelsyra (SVS)/vatten. Efter granulering torkades slutprodukten vid 90°C . Prov enligt tabell 4 bereddes. Mängderna uttrycks i gram (g).

Tabell 4 - Kalksten/POS/SVS/Vatten

Prov	CaCO ₃	POS	SVS	Vatten
A	146,9	173	83,2	10
B	146,9	173	33,3	25
C	146,9	173	16,0	40
D	146,9	195	33,3	10
E	146,9	173	49,9	10
G	146,9	220	49,9	10
H	146,9	205	33,3	10
Jmf-prov	146,9	173	0	40

Efter torkning utvärderades de olika produkterna med avseende på produkthalt P, Ca och S och vattenlöslighet.

5 Se tabell 5 nedan.

Tabell 5 - Produkthalter och vattenlöslighet

Prov	Produkthalter vikt%			Vattenlöslighet	
	P tot	Ca tot	S tot	P vikt% rel.	Ca vikt% rel
A	13,6	18,4	7,9	98	90
B	15,6	21,2	3,5	81	50
C	16,9	23,2	1,9	51	26
D	16,2	19,8	3,0	93	60
E	14,5	20,0	4,8	95	68
G	16,8	18,1	4,5	92	85
H	16,8	19,5	3,2	97	79
Jmf-prov	18,4	25,2	<0,1	27	9

10 Som framgår av tabellen ovan erhöles utmärkt fosforlöslighet och kalciumlöslighet när svavelhalten i den slutliga produkten hölls mellan 1-9 vikt%. Jämförelseprovet, i vilket ingen svavelsyra tillförts, uppvisade däremot ringa fosforlöslighet och kalciumlöslighet.

15 I försöken utförda enligt ovan användes dikalciumfosfat och kalksten i kombination med fosforsyra som kalcium-/fosforkälla. Monokalciumfosfat har i sig självt

tämligen höga kalcium- resp. fosforlösligheter, 57 P% rel resp 75 Ca% rel., men även här ökar kalcium- resp fosforlösligheten vid tillsats av svavelsyra i granuleringsvätskan.

- 5 Försök har även utförts med trikalciumfosfat, som utsattes för granulering medelst en granuleringsvätska innehållande svavel. Trikalciumfosfat användes som kemiskt ren hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Tillsatsen av svavelsyra vid granuleringen gav en koncentration av ca 10 5 vikt% i slutprodukten. Som referensprov användes kemiskt ren hydroxylapatit. Följande värden erhöles när provet och referensen undersöktes:

	Hydroxylapatit (ref)	Hydroxylapatet efter S-tillsats
%Ca	39,6	32,8
%P	19,3	15,5
%S	-	5,5
% P vattenl.	<0,1	0,7 (4,5% rel.)
%Ca vattenl.	<0,1	6,5 (19,8% rel.)

- 15 Ökning i fosfor- och kalciumlöslighet är inte lika drastisk vid granulering av trikalciumfosfat som vid granulering av dikalciumfosfat. Men även här erhöles en ökning i kalcium- och fosforlöslighet. Mest drastisk förbättring i kalcium- och fosforlöslighet erhöles 20 således med kalcium-/fosforkällorna dikalciumfosfat och kalksten i kombination med fosforsyra, vilka är de mest föredragna utföringsformerna.

- Med föreliggande uppfinning erhåller man vidare den fördelen att svavelsyratillsättningen ökar svavelhalten i 25 fodertillskottet. Svavel utgör nämligen ett essentiellt näringsämne som det kan råda marginell brist på i vissa foderstater. Förekomsten av svavel gagnar framförallt idisslare, vilkas vommikrober är beroende av svaveltillförsel.

PATENTKRAV

1. Förfarande för framställning av en granulär komposition, som innefattar kalcium och fosfor, varvid en
5 kalciumförening granuleras under tillsättning av en granuleringsvätska, k ä n n e t e c k n a t därav att granuleringsvätskan innefattar svavelsyra.
2. Förfarande enligt krav 1, varvid granuleringsvätskan dessutom innefattar fosforsyra.
- 10 3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, varvid kalciumföreningen innefattar ett kalciumfosfat.
4. Förfarande enligt krav 3, varvid kalciumfosfatet innefattar dikalciumfosfat.
5. Förfarande enligt krav 2, varvid kalcium-
15 föreningen innefattar kalksten.
6. Förfarande enligt något av föregående krav, varvid svavelsyran tillsätts i en sådan omfattning att slutprodukten innefattar 1-9 vikt% svavel.
7. Förfarande enligt något av föregående krav,
20 varvid svavelsyran och valfritt vatten och/eller valfritt fosforsyra blandas samman till en granuleringsvätska och att granuleringsvätskan därefter sätts till kalciumföreningen i en granuleringsanordning.
8. Förfarande enligt något av föregående krav,
25 varvid svavelsyran och valfritt vatten och/eller valfritt fosforsyra sätts till kalciumföreningen var för sig i en granuleringsanordning.
9. Komposition, som innefattar kalcium och fosfor, vilken framställts genom granulering av en kalcium-
30 förening, k ä n n e t e c k n a d därav att granuleringen utförts medelst en granuleringsvätska innefattande svavelsyra.
10. Användning av svavelsyra vid framställning av ett granulat innehållande kalcium och fosfor.

SAMMANDRAG

Föreliggande uppfinning avser ett näringstillskott i form av en komposition, som innefattar kalcium, fosfor och svavel, samt ett förfarande för framställning därav
5 som ett granulat. Enligt uppfinningen granuleras en kalciumförening medelst en granuleringsvätska innehållande svavelsyra.

04
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0